

# 強磁場における $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Cr を添加した $\text{Mn}_2\text{Sb}$ の磁気変態

著者	阿部 峻也
号	103
発行年	1966
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23182">http://hdl.handle.net/10097/23182</a>



# 論文内容要旨

## 第1章 緒言

強磁性体あるいは反強磁性体においては、一般にその磁気能率の相互の向きは磁気消滅温度まで変化しない。しかし、たとえば、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト),  $\text{Cr}_7\text{S}_8$ , Cr を添加した  $\text{Mn}_2\text{Sb}$   $\text{FeRh}$ , 重い稀土類金属等では、磁気消滅点以下の温度において磁気能率相互の向きが変化し、磁性が変わる。ヘマタイトおよび Cr-添加  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  は、低温で磁気能率の反強磁性規則状態から、高温においては自発磁化をもつ他の規則状態への変態を示し、多くの研究が報告されている。しかし、これらは、主として、20 kOe 以下の低い磁場における研究であり、この種の磁気転移機構には、まだ不明確な点が残されている。

本研究の目的は、ヘマタイトおよび Cr-添加  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  についてその磁気転移機構を明らかにすることである。ヘマタイトについては、その反強磁性から弱強磁性への転移点 (モーリン点) の磁場依存性、ならびに外部磁場によつて新しい種類の磁気状態変化を実験的に見出し、さらに、これらの結果を ジャロンスキーの理論<sup>1)</sup>によつて検討する。Cr-添加  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  については、反強磁性からフェリ磁性への転移を分子場近似によつて考察し、その転移機構を明らかにした。この転移を実験的に調べるために最高 80 kOe の磁場における磁気的挙動を観測し、合わせて、転移温度附近の比熱を測定した。さらに、これらの実験結果等を用いて、提出した磁気転移機構について検討を加える。

## 第2章 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### 第1節 序論

ヘマタイトは菱面体結晶で、モーリン転移温度 ( $250^\circ\text{K}$ ) 以下の反強磁性状態では、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンの磁気能率は、 $[111]$  軸方向を向く。高温の弱強磁性状態では磁気能率は  $(111)$  面内にある<sup>2)</sup>。本研究では、弱強磁性状態と反強磁性状態との間の転移におよぼす磁場の効果を調べ、転移の特性を明らかにする。

### 第2節 試料および測定方法

ヘマタイトの試料は天然単結晶 (岡山県産) で、磁気転移温度は約  $245^\circ\text{K}$  である。磁場 0~80 kOe の強磁場はビッター型ソレノイドによつて発生し、磁化は弾動検流計法によつて測定した。

### 第3節 測定結果および考察

$[111]$  軸に平行な磁場によつてモーリン点は急激な変化を受け、磁場 63 kOe では  $4^\circ\text{K}$  まで低下した。 $[111]$  軸に垂直な磁場によつて磁化は複雑に変化した。すなわち、磁場増加にともない反強磁性から弱強磁性へ、および、弱強磁性から反強磁性への磁気状態の変化が生じた。実験値をまとめると、

$$\begin{aligned}\text{帯磁率: } X_{\parallel A} &\lesssim 10^{-6} \text{ emu/gr (213}^\circ\text{K 以下)} \\ X_{\parallel F} &= 1.74 \times 10^{-5} \quad (290^\circ\text{K}) \\ X_{\perp A} &= 2.4 \times 10^{-5} \quad (215^\circ\text{K}) \\ X_{\perp F} &= 1.9 \times 10^{-5} \quad (295^\circ\text{K})\end{aligned}$$

( $\parallel, \perp$  は  $[111]$  軸に平行, 垂直をあらわす。)

強弱磁性自発磁化

$$m_0 = 0.4 \text{ gauss/gr (295}^\circ\text{K)}$$

となつた。

ヘマタイトにおける、磁場によつて誘起された磁気状態の変化を、磁気結晶対称性を取り入れた

理論<sup>1)</sup>にもとづいて考察し、その交換相互作用常数等の値を決定することが出来た。

〔111〕軸方向の磁場におけるモーリン温度から、一軸性磁気異方性常数( $a + \frac{g}{2}$ )<sup>1)</sup>の温度変化が得られ、4K で  $7.3 \times 10^4$  erg/gr となつた。〔111〕軸に垂直の磁場増加にともなう磁気状態の変化を第1種の転移とすると、上述の理論から二つの臨界磁場が得られ、一つは反強磁性転移、他は弱強磁性—反強磁性転移に対応している。もし異方的交換相互作用  $J_{mx}^2 \cos^2 \theta$  がなければ、後者の臨界磁場は無限大となる。

### 第3章 Cr を添加した Mn<sub>2</sub> Sb

#### 第1節 序 論

Cr—添加 Mn<sub>2</sub> Sb は反強磁性—フェリ磁性転移温度において、格子常数<sup>3)</sup>および磁気能率の大きさ<sup>4)</sup>が変化する。本研究では、まず交換相互作用の格子常数依存性、および、磁気弾性結合を導入した磁気転移の理論を考察する。また、強磁場における磁化測定、および比熱測定によつて磁気転移の性質を実験的に明らかにし、提出した磁気転移機構を検討する。

#### 第2節 磁気転移に関する理論

Cr—添加 Mn<sub>2</sub> Sb の結晶構造は Cu<sub>2</sub> Sb 型で、結晶学的に違つた2個の陽イオン位置があり、中性子回折<sup>4)</sup>の結果によると、磁気単位胞はc軸方向に重ねられた2個の化学単位胞からなつてゐる。陽イオンの磁気能率はc面内で強磁性的配列をとるから、磁気副格子をc軸に沿つて6個とする。

系の自由エネルギーとして、磁気相互作用エネルギーと格子歪による弾性エネルギーとを考慮し、最小にすると、5個の磁気状態(強磁性、フェリ磁性、反強磁性(I), (II), スピン角度配置)が得られ、各磁気状態の安定領域が求められる。磁気弾性結合を導入するために、副格子間の3個の分子場係数 $\alpha$ に格子常数 $s$ 依存性をもたせると、すなわち、

$\alpha \equiv \alpha^c + \rho \alpha (s - s^c) : (s^c \text{ は、仮想された常磁性状態の格子常数 } s_T \text{ の転移点における値である})$ とすると、転移点において格子常数は不連続的に変化する。Cr—添加 Mn<sub>2</sub> Sb の反強磁性は、隣接副格子磁化の方向が反平行であるという反強磁性(II)である<sup>4)</sup>。したがつて、反強磁性(II)からフェリ磁性への第1種転移は系の代表点が反強磁性(II)の安定領域からフェリ磁性の安定領域へ飛び移ることである。

また、エントロピー変化、磁気転移温度の外部磁場依存性、磁気転移点で両状態の自由エネルギーが等しくなる条件、フェリ磁性のネール点等についての表式が得られた。さらに、格子常数の不連続変化にともなつて、転移点において分子場係数の大きさが変化するから、副格子磁化もまた不連続的な変化を示す。一方、2副格子模型<sup>5)</sup>の反強磁性—強磁性転移温度において、副格子間分子場係数の大きさは変化せず、符号だけが変化するから、副格子磁化の不連続変化はあらわれない。

#### 第3節 実 験

試料は、Cr, Mn, Sb を溶解させた多結晶体で Cr<sub>0.09</sub> Mn<sub>1.91</sub> Sb の組成比をもつ。X線構造解析の結果、結晶構造は Cu<sub>2</sub> Sb 型で Mn Sb を不純物として 5 wt % 含むことを確かめた。磁化はヘマタイトと同一の装置によつて測定した。

最高 80 kOe の磁場中で、磁化の温度変化を、200°K から 370°K の範囲で測定した。磁化はある臨界温度で急激に増加し、この温度は不純物 Mn Sb に無関係であつた。転移温度は磁場零のとき 297°K から磁場とともに、 $-4.20 \times 10^{-4}$  deg/Oe の割合で直線的に低下した。297°K における自発磁化は 170 gauss となつた。したがつて、転移点におけるエントロピー変化は  $4.05 \times 10^5$  erg/deg cm<sup>3</sup> となる。比熱測定の結果、250°から 320°K の間に磁気転移に対応して、異常比熱があらわれ、格子比熱を差引くと、潜熱は 0.46 cal/gr, エントロピー変化は  $(4.3 \pm$

$0.2) \times 10^5 \text{ erg / deg cm}$  となつた。

#### 第4節 分子場係数の評価と考察

上述の実験結果等を用い、副格子間の互に独立な3個の分子場係数、それらの格子常数依存性、および、仮想された常磁性状態における格子常数の温度変化率を求めた。数値計算の結果、

$$\begin{aligned}\alpha^c &= -2.62 \times 10^4, & (\rho_\alpha \equiv 0) \\ \beta^c &= -0.83 \times 10^4, & \rho_\beta = +0.74 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1} \\ \gamma^c &= -0.33 \times 10^4, & \rho_\gamma = -1.18 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

(単位は emu)

$$\frac{\partial s_T}{\partial T} = 2.3 \times 10^{-12} \text{ cm / deg}$$

となつた。

これらの数値を用いて転移点における1個の副格子磁化の不連続変化を計算すると、

$$\Delta M = -6 \text{ gauss}$$

となる。この値は中性子回折の結果<sup>4)</sup>  $\Delta M = -(8.4 \pm 4) \text{ gauss}$ と一致する。また副格子磁化の温度変化を計算した結果も、中性子回折の結果と一致した。

#### 第4章 結 語

ヘマタイトについて、[111]軸方向の磁場によつてモーリン温度が低下すること、[111]軸に垂直の磁場によつて帯磁率 $X_{\perp A}$ は $X_{\perp F}$ よりも大きいこと、ならびに、外部磁場の増加にともない弱強磁性から反強磁性へと磁気状態が変化することが明らかとなつた。またこれらの実験事実が、磁気結晶対称性による相互作用によつて説明され、特に[111]軸に垂直方向の磁場による磁氣的挙動が、相互作用 $Jn^2x \cos^2 \theta$ で説明された。そして、磁気転移理論<sup>1)</sup>にあらわれる交換相互作用常数の値を決定した。

Cr-添加 $\text{Mn}_2\text{Sb}$ については、その反強磁性-フェリ磁性転移機構が、磁気弾性結合、および、結晶磁気構造を考慮することによつて明らかにされ、実験から知られている転移点における格子常数、磁気能率の不連続変化が明らかにされた。実験的には、磁気転移温度が磁場80 KOeまで直線的に低下し、その変化率は $-4.20 \times 10^{-4} \text{ deg/Oe}$ である。比熱測定によつて、磁気転移点において吸熱があり、エントロピー変化は $(4.3 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ erg/deg cm}$ で、磁化測定から求められた $4.05 \times 10^5 \text{ erg/deg cm}$ と一致した。さらに実験値を用いて、転移機構に導入した分子場係数、それらの格子常数依存性、および、仮想された常磁性状態における格子常数の温度変化率の値が夫々

$$\begin{aligned}\alpha^c &= -2.62 \times 10^4, & (\rho_\alpha \equiv 0) \\ \beta^c &= -0.83 \times 10^4, & \rho_\beta = +0.74 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1} \\ \gamma^c &= -0.33 \times 10^4, & \rho_\gamma = -1.18 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

(単位は emu)

$$\partial s_T / \partial T = 2.3 \times 10^{-12} \text{ cm / deg}$$

と計算された。これらの値は中性子回折の結果をよく説明する。

## 文 献

- 1) I.E. Dzyaloshinskii : J. Phys. Chem. Solids 4 ( 1958 ) 24.
- 2) G.G. Shull, W.A. Strauser and E.O. Wallan : Phys. Rev.  
83 ( 1951 ) 333
- 3) F.J. Darnell, W.H. Cloud and H.S. Jarrett : Phys. Rev.  
130 ( 1963 ) 647
- 4) A.E. Austin, E.A. Adelson and W.H. Cloud : Phys. Rev.  
131 ( 1963 ) 1511 .
- 5) C. Kittel : Phys. Rev. 120 ( 1960 ) 335 .

## 論文審査要旨

本論文の著者はヘマタイトすなわち $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  およびCr を添加した化合物 $\text{Mn}_2\text{Sb}$  の強磁場作用のもとでの磁気転移の挙動を研究した。すなわちこれらの化合物中前者はほぼ $-20^\circ\text{C}$ 附近に、また後者はほぼ $300^\circ\text{K}$  (Cr 添加量 5% の場合) に磁気的な転移点を有するが、この転移の挙動が強磁場の作用によつて受ける影響を観測測定し、その結果についてこれらの転移機構を考慮に入れて現象論的な説明を加えた。得られた結果はほゞ次のように要約される。

### 1: ヘマタイト天然単結晶に関する結果

- 1 a 菱面体結晶の主軸方向の外部磁場によつて磁気転移温度は大きく低下し、 $63\text{ kOe}$  の磁場では $4^\circ\text{K}$  となった。
- 1 b 主軸に垂直方向の磁場によつて、磁気転移直下の温度において、反強磁性から弱強磁性へさらに磁場を増加すると、弱強磁性から反強磁性へ磁気状態が変化することが観測された。
- 1 c これらの実験によつて決定された帯磁率などから、磁気結晶対称性を考慮した磁気相互作用常数等が求められ、1 a, 1 b の観測結果が説明された。

### 2: Cr 5% 添加の化合物 $\text{Mn}_2\text{Sb}$ に関する結果

- 2 a この物質の磁気構造を考慮して 6 ケの磁気副格子モデルによる、磁気弾性結合をとり入れた磁気転移機構を提出した。この機構において、磁気転移の諸条件を調べ、例えば、反強磁性-フェリ磁性転移は副格子間の交換相互作用の符号反転がなくても生じることを確かめた。
- 2 b  $80\text{ kOe}$  までの強磁場下の磁化測定により、この反強磁性-フェリ磁性転移温度の直線的低下、および比熱測定により、磁気転移点において吸熱が観測され、エントロピー変化の値が磁化測定によつて求めた値と一致することをみた。
- 2 c 以上の測定結果等を用いて 2 a の磁気転移機構中に導入された分子場係数、その結晶格子常数依存性等の値を決定した。さらに、これらの数値を使つて、副格子磁化を計算し、実験値と一致することを確かめた。

以上の結果は、強結合磁性体の転移の機構について重要な新知見を加えたものであつて、本論文の著者は理学博士の学位を受けるに十分な学力のあるものと認めた。